

09.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月 9日

出願番号
Application Number: 特願 2003-164153

[ST. 10/C]: [JP 2003-164153]

出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

REC'D 23 OCT 2003

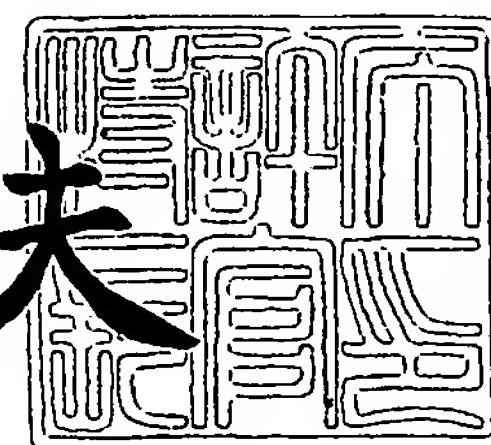
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00576
【提出日】 平成15年 6月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/087
【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 松村 健一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満 2 - 4 - 4 積水化学工業株式
会社内

【氏名】 仁木 章博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式
会社内

【氏名】 新城 隆

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式
会社内

【氏名】 高橋 英之

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-221563

【出願日】 平成14年 7月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-299673

【出願日】 平成14年10月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 融点が $180 \sim 280^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した融点における吸熱量が $25 \sim 150 \text{ mJ/mg}$ である結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が $30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である非結晶性ポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物であって、

示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30°C 以下であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項 2】 再結晶開始温度 T_{ic} は、 80°C 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 3】 示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した融点における吸熱量が $1 \sim 20 \text{ mJ/mg}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 4】 結晶性ポリマーは、重量平均分子量が 3 万 \sim 30 万であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 5】 結晶性ポリマーは、結晶性ポリエステルであることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 6】 結晶性ポリエステルは、ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 5 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 7】 結晶性ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 5 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 8】 結晶性ポリマーは、結晶性ポリアミドであることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 9】 非結晶性ポリエステルは、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は 1, 4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 1 0】 結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 1 1】 結晶性ポリマーのガラス転移温度を A (°C)、非結晶性ポリエステルのガラス転移温度を B (°C) としたときに、トナー用樹脂組成物のガラス転移温度 C (°C) が下記式 (1) を満たすこと特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 1 0 記載のトナー用樹脂組成物。

$$s A + t B - 2 \leq C \leq s A + t B + 2 \quad (1)$$

式 (1) 中、s はトナー用樹脂組成物中の結晶性ポリマーの重量分率を表し、t はトナー用樹脂組成物中の非結晶性ポリマーの重量分率を表す。

【請求項 1 2】 酸価が 1 ～ 3 0 であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、1 0 又は 1 1 記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項 1 3】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 1 又は 1 2 記載のトナー用樹脂組成物を用いてなることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真等において静電荷像を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式において、通常、トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉、ガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電氣的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、加熱ローラ等によって定着されて永久可視像となる。

【0 0 0 3】

定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した熱定着ローラの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめる

ことにより行う加熱ローラ法が汎用されている。

【0 0 0 4】

この熱定着ローラ法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び、複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

しかしながら、上記の低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が熱定着ローラ表面に付着し、それが紙に再転写するといったオフセット現象が起こりやすくなったり、樹脂同士が様々な環境を通して受ける熱によってトナーが凝集するブロッキング現象が起こりやすくなったりするといった問題がある。

【0 0 0 5】

従来のポリエステル系トナーでは、通常 3 官能以上の多官能モノマーを共重合することによって、ポリマー内に化学的架橋構造を形成させ、耐高温オフセット性を保持させていた。しかし、このような方法では、ポリマー中に溶解しない成分が存在するために、定着ロールで定着後の印字表面に凹凸が生じるために光沢が劣ったり、低温定着性にも限界があったりした。

【0 0 0 6】

これらの問題に対して、特許文献 1 には、トナーのバインダー樹脂として、テレフタル酸と炭素数 2 ～ 6 の直鎖型アルキレングリコールから導かれる単位とを全使用モノマー単位に対して 5 0 モル%以上含む結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、定着可能な温度幅が狭く、低温定着性を損なうことなく、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性を保つことが困難であった。

【0 0 0 7】

特許文献 2 には、トナーのバインダー樹脂として、3 価以上の多価単量体、芳香族ジカルボン酸、及び、分岐鎖を持つ脂肪族アルコールを 5 0 モル%以上含む脂肪族アルコールを重合してなる非結晶性ポリエステル樹脂を用いることが提案されている。

しかしながら、この技術では、非結晶性ポリエステル樹脂のみを用いているので、低温定着性が充分ではなかった。

【0008】

特許文献3及び特許文献4には低温定着性と高温耐高温オフセット性のバランスに優れたトナーとして、軟化点の異なる2種類のポリエステルをトナー用樹脂として含有するトナーが提案されている。

しかしながら、上記2種類のポリエステルの相溶性は充分とはいえず軟化点が高いポリエステルがブロッキングを起こしやすくしたり、定着ローラに付着しフィルミングを起こしやすくしたりするといった問題があり、また、相溶性が充分ではないので樹脂の透明性も低いという問題もあった。

【0009】

特許文献5には、トナーのバインダー樹脂として、低融点結晶性ポリエステルと高融点結晶性ポリエステルのブロック共重合体を用いることが提案されている。しかしながら、この技術では、バインダー樹脂は白濁した樹脂となるため透明な樹脂を得ることができないといった問題があった。

【0010】

また、トナー用樹脂のガラス転移温度以上にトナーがさらされるとブロッキング現象が起こりやすいことから、ブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂の検討も進められている。低温定着温度はそれほど低くはないがブロッキング現象を起こしにくいトナー用ポリエステル樹脂として、例えば、特許文献6にはポリエステル樹脂の組成を特定組成とすると効果があることが示されており、また、特許文献7にはポリエステル樹脂の組成を特定しガラス転移温度を45～70℃とすると効果があることが示されている。

【0011】

しかしながら、これらの技術では常温でのブロッキング現象は発現しにくくはなるものの、これらのトナー用樹脂を用いてもトナー用樹脂のガラス転移温度付近の温度にトナーがさらされるとやはりブロッキング現象を起こしてしまうという問題があった。

【0012】

【特許文献1】

特許第2988703号公報

【特許文献 2】

特許第 2 7 0 4 2 8 2 号公報

【特許文献 3】

特開平 4 - 9 7 3 6 6 号公報

【特許文献 4】

特開平 4 - 3 1 3 7 6 0 号公報

【特許文献 5】

特公平 5 - 4 4 0 3 2 号公報

【特許文献 6】

特開平 4 - 3 3 7 7 4 1 号公報

【特許文献 7】

特開平 1 0 - 3 6 4 9 0 号公報

【0 0 1 3】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記現状に鑑み、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

【0 0 1 4】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、融点が 1 8 0 ~ 2 8 0 ℃であり、かつ、示差走査熱量計 (D S C) を用いて測定した融点における吸熱量が 2 5 ~ 1 5 0 m J / m g である結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が 3 0 ~ 8 0 ℃である非結晶性ポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物であって、示差走査熱量計 (D S C) を用いて測定した再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 3 0 ℃以下であるトナー用樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0 0 1 5】

本発明のトナー用樹脂組成物は、融点が 1 8 0 ~ 2 8 0 ℃である結晶性ポリマーとガラス転移温度が 3 0 ~ 8 0 ℃である非結晶性ポリエステルとを含有する。

なお、本明細書において、結晶性ポリマーとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示し、結晶化度が10%を超えるポリマーを意味し、非結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示さず、結晶化度が10%以下であるポリエステルを意味する。

【0016】

本発明のトナー用樹脂組成物を用いれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナーを作製することができる。これは、本発明のトナー用樹脂組成物においては、高融点の結晶性ポリマー中の結晶成分同士が非結晶性ポリエステル中で物理的架橋構造を形成し、一方、高融点の結晶性ポリマー中の非結晶成分と非結晶性ポリエステルとが絡まり合って、一種のネットワーク構造を形成しており、このようなネットワーク構造が形成されることによって、高温での粘度低下が少なく、低温定着性や保存性を低下させることなく、良好な耐オフセット性が発現することができるためと考えられる。

【0017】

即ち、本発明のトナー用樹脂組成物では、物理的架橋構造を形成しうる高融点の結晶性ポリマーと、物理的架橋構造を形成せずガラス転移温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルとを混合することによって、耐高温オフセット性の向上と同時に、光沢及び低温定着性の向上が可能となる。物理的架橋構造を形成し得る結晶性ポリマーと、物理的架橋構造を形成せずガラス転移温度が30～80℃である非結晶性ポリエステルとを含有することにより、ポリマー粘度が上昇するために耐オフセット性が向上でき、一方、定着ロールによる加圧時にはポリマーの粘度が低下するために印字表面の平滑性が増し、光沢が良くなると同時に低温定着性も向上するものと考えられる。

【0018】

また、本発明のトナー用樹脂組成物を用いたトナーは、画像再現性に優れたものとなる。これは、本発明のトナー用樹脂組成物全体に上述のネットワーク構造が形成されるため、粉碎工程において得られるトナーが、帯電性の安定したものと

なり、カブリがなく、画像再現性に優れるためと考えられる。

【0 0 1 9】

このとき、上記物理的架橋構造を形成した結晶は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさで本発明のトナー用樹脂組成物中に均一に微分散していることが好ましい。微小な結晶が微分散していることにより、上記ネットワーク構造がより安定になり、優れた効果を発現する。

このようなナノオーダーでの均一な微分散構造を発現させ、上述のネットワーク構造を形成させるためには、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとの相溶性が高いことが非常に重要であるとともに、結晶性ポリマーの結晶化度が高いことが重要である。

【0 0 2 0】

本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明のトナー用樹脂組成物内の上記物理的架橋構造を形成した結晶の分散の状態が、樹脂組成物の再結晶温度と相間していることを見出した。

即ち、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30°C 以下である場合には、上記物理的架橋構造を形成した結晶は、樹脂組成物中に均一に微分散しており、このような本発明のトナー用樹脂組成物は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができる。

【0 0 2 1】

樹脂微粒子中の結晶成分が偏在している場合には、結晶成分の濃度が高い部分では比較的低い温度で再結晶化が始まり、結晶成分の濃度が低い部分では比較的高い温度まで再結晶化が始まらないと考えられ、一方、樹脂微粒子中の結晶成分が均一である場合には、このような再結晶化の温度の差異は生じないと考えられる。従って、再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差は、樹脂微粒子中における結晶成分の分散の度合いを反映するものと考えられ、この差が小さいほど結晶成分が均一に分散しているものと考えられる。

再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30°C を超えると、結晶成分が均一に分散していないため、ネットワーク構造を形成することができず

上述の効果を得ることができない。

なお、本明細書において上記再結晶開始温度 T_{ic} とは、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定したときに観察される再結晶化を示す発熱ピークの立ち上がりの点の温度を意味し、上記再結晶ピーク温度 T_{pc} とは、再結晶化を示す吸熱ピークの頂点の温度を意味する。また、示差走査熱量計 (DSC) の測定条件については特に限定されないが、例えば、JIS K 7121 に準拠して、試料 10 mg を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱する方法により測定することができる。

【0022】

上記再結晶開始温度 T_{ic} は 80°C 以上であることが好ましい。 80°C 未満であると、本発明のトナー用樹脂組成物の保存時に結晶状態が変化してしまうことがある。また、上記再結晶開始温度 T_{ic} は 80°C 以上であると、混練状態で結晶化が起こることから、結晶成分をより均一に分散させることができる。

【0023】

上記結晶性ポリマーは、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した融点における吸熱量の下限が $25\text{ mJ}/\text{mg}$ 、上限が $150\text{ mJ}/\text{mg}$ である。 $25\text{ mJ}/\text{mg}$ 未満であると、上述のネットワーク構造を形成しにくいことから耐高温オフセット等の所期の効果が得られず、 $150\text{ mJ}/\text{mg}$ を超えると、定着ロールによる加圧時にポリマーの粘度が十分に低下せず、定着後の印字表面に凹凸が生じて光沢が劣り、低温定着性が劣る。好ましい下限は $40\text{ mJ}/\text{mg}$ 、好ましい上限は $100\text{ mJ}/\text{mg}$ である。

なお、示差走査熱量計 (DSC) の測定条件については特に限定されないが、例えば、JIS K 7121 に準拠して、試料 10 mg を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱する方法により測定することができる。

【0024】

また、本発明のトナー用樹脂組成物は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定した融点における吸熱量の好ましい下限が $1\text{ mJ}/\text{mg}$ 、好ましい上限が $20\text{ mJ}/\text{mg}$ である。 $1\text{ mJ}/\text{mg}$ 未満であると、上述のネットワーク構造が形成されず耐高温オフセット等の所期の効果が得られないことがあり、 $20\text{ mJ}/\text{mg}$ を超えると、定着ロールによる加圧時にポリマーの粘度が十分に低下せず、定着

後の印字表面に凹凸が生じて光沢が劣ったり、低温定着性が劣ったりすることがある。より好ましい下限は 2 mJ/mg 、より好ましい上限は 15 mJ/mg である。

【0025】

上記結晶性ポリマーの融点の下限は 180°C 、上限は 280°C である。 180°C 未満であると、高温耐ホットオフセット性が不十分となったり、フィルミングが発生しやすくなり耐久性が不十分となったりする。 280°C を超えると、非結晶性ポリエステルとの混合時に 280°C を超える高温で熔融させる必要があることから、生産性が格段に悪化してしまう。好ましい下限は 200°C 、好ましい上限は 240°C であり、より好ましい下限は 220°C である。

複写機やプリンターにおけるスイッチオン後の立ち上がり時間（ウォームアップ時間）の短縮のためには、定着ローラを所定の定着温度まで急速に昇温する必要があるが、このときオーバーシュートのため定着ローラは所定の定着温度よりも初めは高温にぶれる。従って、この状態においても良好な印字を行うためには、トナーは、高温における耐ホットオフセット性が良好でなければならない。定着温度が低く、耐ホットオフセット温度が高い程、ウォームアップ時間の短縮が可能となる。通常、ハードウェアの設計幅を十分に大きくするためには、耐ホットオフセット温度は 180°C 以上であることが要求される。上記結晶性ポリマーの融点が 180°C 以上であると、結晶性ポリマーの結晶部が高温においても熔融しないで、上述のネットワーク構造が保持されるため高温耐ホットオフセット性が向上するものと考えられる。また、複写機やプリンターの高速化に伴い、高速運転下においても微粉が発生せず、フィルミングの生じないトナーが望まれている。特にブレードへの機械的接触において帯電化を行う非磁性一成分系のトナーでは耐久性への要望が一段と高い。上記結晶性ポリマーの融点が 180°C であると、結晶性ポリマーの結晶部の凝集力が高くなり、上述のネットワーク構造が強化されるため耐久性が向上するものと考えられる。

【0026】

上記結晶性ポリマーは、重量平均分子量の好ましい下限が 3 万、好ましい上限が 30 万である。3 万未満であると、得られるトナーの耐オフセット性及び耐久性

が不十分となることがあり、30万を超えると、低温定着性及び光沢が劣ることがある。これは、この範囲外であると上述のネットワーク構造が十分に形成できないためと考えられる。より好ましい下限は5万、より好ましい上限は20万であり、更に好ましい下限は8万、更に好ましい上限は15万である。

【0027】

上記結晶性ポリマーとしては特に限定されないが、結晶性ポリエステル又は結晶性ポリアミドが好適である。

上記結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

上記ジカルボン酸としては、例えば、*o*-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

【0028】

上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパングジオール、1,4-ブタングジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタングジオール、1,6-ヘキサングジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパングジオール、1,3-ブタングジオール、2,3-ブタングジオール、ネオペンチルグリコール（2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール）、1,2-ヘキサングジオール、2,5-ヘキサングジオール、2-メチル-2,4-ペンタングジオール、3-メチル-1,3-ペンタングジオール、2-エチル-1,3-ヘキサングジオール等の脂肪族ジオール類；2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1,4-シクロヘキサングジオール、1,4-シクロヘキサングジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

【0029】

上記結晶性ポリエステルとしては、なかでも、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）が好適である。

ポリブチレンテレフタレート（PBT）は、結晶化速度が速く、結晶化度も高いことから、これを用いて得られるトナーは耐オフセット性に優れる。また、非結晶性ポリエステルとの相溶性に優れることから、これを用いて得られるトナーは、低温定着性や光沢にも優れたものとなる。

ポリエチレンテレフタレート（PET）は、結晶融点が高いことから、これを用いて得られるトナーは特に高温での耐オフセット性に優れる。なお、ポリエチレンテレフタレート（PET）は、ポリブチレンテレフタレート（PBT）よりも結晶化速度、結晶化度の点で劣るものの、結晶核剤を添加することによりこれらの点を改善することも可能である。

これらの結晶性ポリエステルは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】

上記結晶性ポリアミドとしては、6-ナイロン、6,6-ナイロン、4,6-ナイロン、11-ナイロン、12ナイロン等が挙げられる。なかでも、6-ナイロン、6,6-ナイロンは結晶の凝集力が高く、耐高温オフセット性の向上効果に優れることから好適である。また、これらの結晶性ポリアミドにポリエステを共重合させたポリアミド-ポリエステル共重合体も非結晶性ポリエステルとの相溶性に優れることから好ましい。これらの結晶性ポリアミドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記結晶性ポリアミドは分子間の凝集力が強いいため、ポリエステルに対して少量用いるだけで耐高温オフセット性を発現させることができ、樹脂自体の強度を増大することができる。

【0031】

上記非結晶性ポリエステルのガラス転移温度の下限は30℃、上限は80℃である。30℃未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、80℃を超えると、低温定着性が劣る。好ましい下限は50℃、好ましい

上限は 65℃である。

【0032】

上記非結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

非結晶性ポリエステルのガラス転移温度は、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸はガラス転移温度を向上させる働きがあり、セバシン酸やアジピン酸等の長鎖の脂肪族ジカルボン酸はガラス転移温度を低下させる働きがあるのでこれらのジカルボン酸を適宜組み合わせることにより目的のガラス転移温度を達成することができる。しかし、芳香族ジカルボン酸と長鎖の脂肪族ジカルボン酸とを適宜組み合わせることによって目的のガラス転移温度を達成することができたとしても、軟化温度が高くなりすぎる傾向がある。

そこで、上記非結晶性ポリエステルは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる 2 価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する 2 価のモノマーのいずれかを少なくとも含有する多価カルボン酸と多価アルコールを含むモノマー混合物を重合させることが好ましい。

これら 2 価の屈曲モノマーや分岐鎖を有する 2 価のモノマーを含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーは、目的のガラス転移温度と低い軟化温度をより容易に両立させることができ、結晶化を効果的に抑制することができる。

【0033】

上記 2 価の屈曲モノマーとしては、オルト位又はメタ位がカルボキシル基で置換された芳香族ジカルボン酸、オルト位又はメタ位がヒドロキシル基で置換された芳香族ジオール、非対称位置にカルボキシル基を有する多環芳香族ジカルボン酸、非対称位置にヒドロキシル基を有する多環芳香族ジオール等ポリマーの分子鎖に屈曲した分子構造を導入できるモノマーであればジカルボン酸やジオールに限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物や低級エステル、モノヒドロキシモノカルボン酸等であってもよく、例えば、無水フタル酸、o-フタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物や低級エステル；サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸等のモノヒドロキシモノカルボン酸；カテコール、

1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のジオールが挙げられる。

【0034】

また、分岐鎖を有する2価のモノマーは、分岐鎖の立体障害によりポリマーの結晶化を効果的に抑制する。結晶化を効果的に抑制できる分岐鎖を有するモノマーとしては、分岐アルキル鎖を有する脂肪族ジオールや、分岐アルキル鎖を有する脂環式ジオール等が挙げられる。なお、脂環式ジオールとしては、複数の脂環式ジオールが分岐アルキレン鎖により連結された脂環式ジオールが好ましい。

上記分岐鎖を有する2価のモノマーとしては特に限定されず、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール(2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

なかでも、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は1, 4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなる非結晶性ポリエステルは、低温定着性、透明性に優れることから好適である。

【0035】

上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることが好ましい。上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶することにより、上述のネットワーク構造を安定して形成することができる。また、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶する場合には、本発明のトナー用樹脂組成物は無色透明となり、良好な発色を行うことができるカラートナー用樹脂組成物として好適に用いることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐高温オフセット性に優れたトナー用樹脂組成物として好適に用いること

ができる。

なお、上記相溶とは、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

【0036】

このように上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶するためには、上記結晶性ポリマーのガラス転移温度をA（℃）、上記非結晶性ポリエステルのガラス転移温度をB（℃）としたときに、本発明のトナー用樹脂組成物のガラス転移温度C（℃）が下記式（1）を満たすことが好ましい。

【0037】

$$sA + tB - 2 \leq C \leq sA + tB + 2 \quad (1)$$

【0038】

式（1）中、sはトナー用樹脂組成物中の結晶性ポリマーの重量分率を表し、tはトナー用樹脂組成物中の非結晶性ポリマーの重量分率を表す。

本発明のトナー用樹脂組成物のガラス転移温度が上記式（1）を満たす場合には、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが極めて良好に相溶する。

【0039】

上記結晶性ポリマーとして結晶性ポリエステルを用い、更に、結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとが構成モノマーとして、例えばテレフタル酸等の共通のモノマー成分を有するようにすれば、相溶性を向上させることができる。例えば、上記結晶性ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレート（PBT）又はポリエチレンテレフタレート（PET）であり、非結晶性ポリエステルが、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び／又は1,4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであるときには、両者はよく相溶する。

【0040】

本発明のトナー用樹脂組成物における上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルの含有量としては、上記結晶性ポリマーの含有量の好ましい下限が2重量%、好ましい上限が30重量%であり、上記非結晶性ポリエステルの含有量の

好ましい下限が 98 重量%、好ましい上限が 70 重量%である。

上記結晶性ポリマーの含有量が 2 重量%未満であると、耐高温オフセット性が劣ることがあり、30 重量%を超えると、低温定着性が劣ることがある。より好ましい下限は 3 重量%、より好ましい上限は 20 重量%であり、更に好ましい下限は 5 重量%、更に好ましい上限は 15 重量%である。

【0041】

本発明のトナー用樹脂組成物は、更に、重量平均分子量が 2 万～30 万、好ましくは 3 万～20 万の非結晶性ポリエステルを含有することが好ましい。このような高分子量の非結晶性ポリエステルを配合することにより、得られるトナーの耐高温オフセット性を更に向上させることができる。

上記高分子量の非結晶性ポリエステルとしては特に限定されず、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、エチレングリコールからなるポリエチレンテレフタレートや、1,4-シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、テレフタル酸からなるポリエチレンテレフタレート等が挙げられる。

上記高分子量の非結晶性ポリエステルの配合量としては特に限定されないが、トナー用樹脂組成物全体に対して好ましい下限は 2 重量%、好ましい上限は 30 重量%である。2 重量%未満であると、十分な耐高温オフセット性向上効果が得られないことがあり、30 重量%を超えると、低温定着性に劣ることがある。

【0042】

本発明のトナー用樹脂組成物は、また、結晶核剤を含有することが好ましい。上記結晶核剤を含有することにより、上記結晶性ポリマー成分の結晶化を促進することができる。上記結晶核剤としては特に限定されないが、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化鉄 (III)、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸鉛、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム等の無機塩；シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム等の有機酸塩；タルク、カオリン、クレイマイカ、ウオラストナイト等の粘土類等が挙げられる。また、上記結晶核剤の形状としては特に限定されず、板状、球状の他、無定形であってもよい。

【0043】

本発明のトナー用樹脂組成物は、190℃の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、下記式(2)で表される剪断ひずみを与えて0.02秒後から0.1秒後の緩和弾性率曲線の勾配Kが-27以上であることが好ましい。

【0044】

【数1】

$$K = \{ \text{Log} (G(0.1)) - \text{Log} (G(0.02)) \} / (0.1 - 0.02) \quad (2)$$

【0045】

式中、G(0.02)は、剪断ひずみを与えて0.02秒後の緩和弾性率を表し、G(0.1)は、剪断ひずみを与えて0.1秒後の緩和弾性率を表す。

【0046】

上記緩和弾性率曲線の勾配Kは、物質の弾性挙動を表し、0に近づくほどゴム弾性に近い性質を有することを示す。上記緩和弾性率曲線の勾配Kが-27以上であることは、本発明のトナー用樹脂組成物内において上述のネットワーク構造が形成されており、均一に分散した上記物理的架橋構造を形成した結晶を中心に高融点の結晶性ポリマー中の非結晶成分と非結晶性ポリエステルとが絡まり合った構造によりゴムライクな性質が発現していることを意味すると考えられる。従って、上記緩和弾性率曲線の勾配Kが-27以上である本発明のトナー用樹脂組成物は、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うトナーを与えることができる。上記緩和弾性率曲線の勾配Kが-27未満であると、上述のネットワーク構造の形成が不十分であると考えられ、所期の効果が得られないことがある。

なお、上記緩和弾性率は、例えば、本発明のトナー用樹脂を溶融した後に所定の大さの円盤状に成形したものを試験用試料とし、緩和弾性率測定装置（例えば、レオメトリックス社製RMS-800等）を用いて測定することができる。

【0047】

本発明のトナー用樹脂組成物の酸価としては特に限定されないが、1～30であ

ることが好ましい。このような酸価は、上記結晶性ポリマー又は上記非結晶性ポリエステルの主鎖末端の酸性の官能基、具体的には例えばカルボキシル基等、に起因するものである。酸価がこの範囲にあると、得られるトナーが低温定着性に優れることに加え、紙との親和性も向上する。

なお、本発明のトナー用樹脂組成物では、従来の 1 0 0 万レベルの高分子量ポリマーを含む架橋系のトナー用樹脂組成物と異なり、数十万程度の分子量のポリマーしか含有しないことから、上記酸性の官能基が比較的均一に分布し、更に高い低温定着性が得られる。

【0 0 4 8】

本発明のトナー用樹脂組成物を作製する方法としては特に限定されず、例えば、別々に上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとを、上記結晶性ポリマーの融点以上の温度下で混合する方法等が挙げられる。

【0 0 4 9】

本発明のトナー用樹脂組成物をバインダー樹脂として用いて、必要に応じて、離型剤、着色剤、電荷制御剤、磁性体、ゴム状ポリマー、スチレン-アクリル酸エステル共重合体からなるトナー用樹脂、キャリア、クリーニング性向上剤等と混合することにより、トナーを製造することができる。このようなトナーもまた、本発明の 1 つである。

なお、本発明のトナーは、本発明のトナー用樹脂組成物を用いることにより低温定着性及び耐高温オフセット性の両方に優れていることから、離型剤を含有していなくてもよい。本発明のトナーが離型剤を含有しない場合は、透明性が一層向上したトナーとなる。

【0 0 5 0】

上記離型剤としては特に限定されず、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィン系ワックス；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪族エステル系ワックス；脱酸カルナバワックス；バルチミン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和脂肪族酸系ワックス；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪族

酸系ワックス；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール系ワックスや脂肪族アルコール系ワックス；ソルビトール等の多価アルコール系ワックス；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワックス；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド系ワックス；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和酸アミド系ワックス；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミド系ワックス；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩；スチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーをポリオレフィンにグラフト重合させたグラフト変性ワックス；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとを反応させた部分エステルワックス；植物性油脂を水素添加して得られるヒドロキシル基を有するメチルエステルワックス；エチレン成分の含有割合が高いエチレン-酢酸ビニル共重合体ワックス；アクリル酸等の飽和ステアリルアクリレートワックス等の長鎖アルキルアクリレートワックス；ベンジルアクリレートワックス等の芳香族アクリレートワックス等が挙げられる。なかでも、長鎖アルキルアクリレートワックスや芳香族アクリレートワックスは、トナー用樹脂組成物との相溶性に優れ透明性の高いトナーが得られることから好適である。これらの離型剤は単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよいが、特に融点が 30℃以上異なる 2 種以上の離型剤を併用することが好ましい。

上記離型剤のトナー中における大きさとしては特に限定されないが、長径が 2 μ m 以下であることが好ましい。

【0051】

上記着色剤としては特に限定されず、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエローラン

プブラック、ローダミン-B、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、インジコ系顔料、キノフタロン、ジケトピロロピロール、キナクリドン等が挙げられる。

これらの着色剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 1 重量部、好ましい上限は 1 0 重量部である。

【 0 0 5 2 】

上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との 2 種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。なかでも、酸変性荷電制御剤が好適であり、サリチル酸変性であるとトナー用樹脂組成物と架橋してゴム弾性を発現する。ジ- t e r t - ブチルサリチル酸クロム錯体ジ- t e r t - ブチルサリチル酸亜鉛錯体等のアルキル置換サリチル酸の金属錯体は、無色又は淡色であるためトナーの色調に影響を与えないので好ましい。また、上記電荷制御剤としては、荷電制御樹脂 (C C R) も好適に用いることができる。上記荷電制御樹脂としては、例えば、4 級アンモニウム塩を含むモノマー、有機フッ素系モノマー、スルホン酸基含有モノマー、フェニルマレイミド系モノマー等を共重合したスチレンアクリルポリマー等が挙げられる。

これらの電荷制御剤の配合量の好ましい下限は、通常、トナー用樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 重量部、好ましい上限は 1 0 重量部である。

【 0 0 5 3 】

上記磁性体としては、例えば、商品名「T A R O X B L シリーズ」(チタン工業社製)、商品名「E P T シリーズ」、商品名「M A T シリーズ」、商品名「M T S シリーズ」(いずれも戸田工業社製)、商品名「D C M シリーズ」(同和鉄粉社製)、商品名「K B C シリーズ」、商品名「K B I シリーズ」、商品名「K B F シリーズ」、商品名「K B P シリーズ」(いずれも関東電化工業社製)、商品名「B a y o x i d e E シリーズ」(B a y e r A G 社製)等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

上記ゴム状ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム（アクリロニトリル-ブタジエン共重合体）、クロロプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンエラストマー、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロスルフィン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルイソプレンゴム等の合成ゴム、ポリエステルエラストマー、ウレタンエラストマー等のエラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体等の芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とのブロック共重合体が挙げられる。なお、ブロック共重合体にはスチレン-ブタジエンブロック共重合体やスチレン-イソプレンブロック共重合体等が混合されてあってもよく、これらの水素添加物が混合されてあってもよい。

また、末端に水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の極性基を有する芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体からなるゴム状ポリマーは、トナーとの親和性に優れるので好ましい。これら末端に極性基を有するブロック共重合体はリビング重合により得ることができる。

ゴム状ポリマーは、トナーに含まれる樹脂の樹脂強度を向上させることができる。よって、ゴム状ポリマーを含有するトナーは、トナーのフィルミング現象を防止することができ、また、高い樹脂強度が必要な非磁性 1 成分トナーに好適なトナーが得られる。

【0055】

上記キャリアとしては、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属単体、合金、酸化物、フェライト等が挙げられる。キャリアは表面が酸化されていてもよい。また、キャリア表面がポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレンポリマー、ポリフッ化ビニリデン

、シリコーンポリマー、ポリエステル、ジ-tert-ブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン塩基性染料、シリカ粉末、アルミナ粉末等で被覆されていてもよい。キャリアを被覆することにより好ましい摩擦帯電性をキャリアに付与することができる。

【0056】

上記クリーニング性向上剤としては、トナー粒子と混合することによりトナーの流動性が向上するものであれば特に限定されない。トナーの流動性が向上するとトナーがクリーニングブレードに付着しにくくなる。例えば、フッ化ビニリデンポリマー等のフッ素系ポリマー粉末、アクリル酸エステルポリマー等のアクリル系ポリマー粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩粉末、酸化亜鉛粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物粉末、微粉末シリカ粉末、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオイル等により表面処理が施されたシリカ粉末、ヒュームドシリカ等が挙げられる。また、上記クリーニング性向上剤としては、アクリル系ポリマーやスチレン系ポリマー等からなる粒径0.05～0.5 μm の球体も好適に用いることができる。

【0057】

本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が2000以下の位置にピークが認められることが好ましい。これにより定着性が向上する。また、本発明のトナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が1万以上の位置にピークが認められることが好ましい。これにより耐水性が向上する。

【0058】

本発明のトナーの粒径としては特に限定されないが、5 μm 以下である場合には特に高い画質が得られる。

本発明のトナーの含水分量としては特に限定されないが、好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は0.2重量%である。0.01重量%未満であると、製造上の問題から製造が困難となり、0.2重量%を超えると、十分な帯電安定

性が得られないことがある。

本発明のトナーの安息角としては特に限定されないが、23℃、湿度60%における安息角の好ましい下限は1度、好ましい上限は30度である。1度未満であると、トナーのハンドリングが困難となることがあり、30度を超えると、トナーの流動性が不足することがある。なお、上記トナーの安息角は、例えば、パウダーテスター（例えば、ホソカワミクロン社製PT-N型等）等により測定することができる。

【0059】

本発明のトナーの表面粗さとしては特に限定されないが、好ましい下限は0.01μm、好ましい上限は2μmである。0.01μm未満であると、印字を行うことが困難となることがあり、2μmを超えると得られる画像の表面光沢が不十分となることがある。なお、上記表面粗さは、本発明のトナーを用いて印字した画像の印字部をJIS B 0601に算術平均粗さ(Ra)の測定方法として規定される方法により測定することができる。

【0060】

本発明のトナーを、特に表面光沢に優れることが要求される用途に用いる場合には、本発明のトナーの粘度としては、150℃における熔融粘度の好ましい下限が100mPa・s、好ましい上限が5万mPa・sである。100mPa・s未満であると、保存性が劣ることがあり、5万mPa・sを超えると、十分な表面光沢が得られないことがある。より好ましい上限は1万mPa・sである。

【0061】

本発明のトナーは、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れることから、スイッチをいれてから印刷が可能になるまでの時間を短縮することができるので、経済的であり、更に、ローラの温度が下がっても画像の鮮明性を維持することができるので、印刷の高速化を図ることができる。本発明のトナーは無色透明であるので、所望の色を容易に調整することができる。本発明のトナーは、画像再現性に優れる。

【0062】

また、本発明のトナーは、離型オイルが塗布された定着ローラにより定着されてもよいが、定着ローラに離型オイルが塗布されていなくても良好な定着性を発現することができる。

また、本発明のトナー用樹脂組成物に用いる結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとは、架橋したり、別に高分子量樹脂を配合したりせずとも、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れるトナーを得ることができる。このような非架橋トナー用樹脂組成物を用いたトナーは、高分子量樹脂を含むトナー用樹脂を用いたトナーに比べて粉碎されやすく、シャープな溶融特性を示し、光沢のある定着画像が得られる。

【0063】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0064】

(実施例1)

(1) 結晶性ポリエステルの製造

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル、ジオール成分として1,4-ブタンジオール120モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、220℃で、生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行なった。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、高融点結晶性ポリエステルを得た。

【0065】

(2) 非結晶性ポリエステルの製造

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸5モル、無水フタル酸5モル、分岐モノマー成分としてネオペンチルグリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、200℃で、生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240℃、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステルを得た。

【0066】

(3) トナー用樹脂組成物及びトナーの製造

得られた結晶性ポリエステル10重量部と非結晶性ポリエステル90重量部とを $L/D=37$ の同方向二軸押出機を用いてバレル温度240℃で熔融混練してトナー用樹脂組成物を得た。

得られたトナー用樹脂組成物100重量部に荷電制御剤(TN-105：保土谷化学社製)1重量部、カーミン6Bに属するマゼンダ顔料5重量部、カルナバワックス1重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130℃で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル(ラボジェット：日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒径約 $8\sim12\mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機(MDS-2：日本ニューマチック社製)で分級して、平均粒径約 $10\mu\text{m}$ のトナー微粉末を得た。このトナー微粉末100重量部に、疎水性シリカ(R972：日本アエロジル社製)1.0重量部を均一に混合(外添)してトナーを製造した。

【0067】

(比較例1)

トナー用樹脂組成物の製造において、 $L/D=20$ の同方向二軸押出機を用いて

バレル温度 230℃で溶融混練した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー用樹脂組成物及びトナーを作製した。

【0068】

(評価)

実施例 1 及び比較例 1 で作製したトナー用樹脂組成物又はトナーについて、以下の方法により評価を行った。

結果は表 1 に示した。

【0069】

[分子量及び分子量分布の測定]

(1) 結晶性ポリエステル

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のHFIP-806M(2本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.1重量%ヒドロキシフルオロイソプロパノール(HFIP)溶液(0.45μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100μL、キャリアー溶媒としては1L当たりTFAを0.68g含むHFIPを用いた。校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(2) 非結晶性ポリエステル

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P(1本)、KF-806M(2本)、KF-802.5(1本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量%THF溶液(0.45μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100μLキャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(3) トナー用樹脂組成物及びトナー

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P(1本)、KF-806M(2本)、KF-802.5(1本)を直列につないで使用し、分子量および分子量分布を測定した。測定条件は、温度は40℃、試料は0.2重量%THF溶液(0.45μ

mのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μ L キャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

【0070】

[ガラス転移温度 (T_g) の測定]

トナー用樹脂組成物を融点以上の温度でしばらく保持した後、急冷を行い、結晶化を完全に抑制したサンプルを作製した。このサンプルについて、示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製、DSC-6200R) を用いて、昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格 (9.3 「ガラス転移温度の求め方」) に記載されている中間ガラス転移温度を求めた。

【0071】

[結晶融点 (T_m) 及び吸熱量の測定]

示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製、DSC-6200R) を用いて、昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で試料の10 mgを加熱し、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格 (9.1 「融解温度の求め方」) に記載されている融解ピーク値を求めてこれを結晶融点 T_m とし、また、DSCチャートから結晶融点 T_m における吸熱量を求めた。

【0072】

[色調の評価]

トナー用樹脂組成物の色を目視にて観察した。

【0073】

[再結晶温度の測定]

示差熱走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ社製、SSC/5200 DSC 220C型) を用いて、いったん10 $^{\circ}\text{C}$ で5分間保持したトナー用樹脂微粒子を、10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で260 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温して行った。このときの再結晶化に基づく発熱ピークより再結晶開始温度 (T_{ic}) と再結晶ピーク温度 (T_{pc}) とを読み取り、その差を算出した。

【0074】

[ブロッキング性の評価]

トナー10 gを100 mLサンプル瓶に取り、50 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中に8時間放置し

た後、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）を用いて $250\mu\text{m}$ のフィルターでふるいにかけてフィルター上に凝集物が残存するかを観察し、凝集物がある場合には、トナー重量に対する凝集物の重量（重量％）を求めた。

【0075】

〔フィルミング評価〕

1 万枚印刷を行い、定着ローラにトナーが付着していないかを目視で観察し、トナーの付着が見られないものをフィルミングなしと評価した。

【0076】

〔グロス評価〕

グロスメータ（光沢度計、スガ試験機社製、UGV-50）を用い、トナーで黒く塗りつぶした試験紙をグロスメータに取りつけ反射角が 75° となるよう光路を設定し光沢度を測定した。

【0077】

〔高温オフセット温度及び低温オフセット温度の測定〕

トナー 6.5 重量部を平均粒径 $50\sim 80\mu\text{m}$ の鉄粉キャリアー 93.5 重量部と混合して現像剤を作製した。電子写真複写機としてコニカ社製の UBI X 4160 AF を熱定着ローラの設定温度が最大 250°C まで変えられるように改造したものをを用いた。

熱定着ローラの設定温度を段階的に変化させて、各設定温度の熱定着ローラによって未定着トナー像を転写紙に定着させた複写物を得た。

得られた複写物の余白部分や定着画像がトナーにより汚されているか否かを観察し、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値を高温オフセット温度とし、最小値を低温オフセット温度とした。

【0078】

〔トナーの最低定着温度の測定〕

電子写真複写機の熱定着ローラの設定温度を段階的に変えて複写を行ない、余白部分や定着画像にかぶりが発生することなく余白部分や定着画像がトナーにより汚されておらず、得られた複写物の定着画像をタイプライター用砂消しゴムで擦

ったとき、定着画像の濃度の低下が10%未満である場合を定着良好と判定し、その時の最低温度を求めた。

なお、画像の濃度はマクベス光度計を用いて測定した。

【0079】

【表1】

			実施例	比較例
結晶性 ポリエステル	原料モノマー (mol)	テレフタル酸	100	100
		1,4-ブタンジオール	120	120
	評価	融点(°C)	227	227
		吸熱量(mJ/mg)	71.6	71.6
		重量平均分子量	80000	80000
非結晶性 ポリエステル	原料モノマー (mol)	テレフタル酸	90	90
		イソフタル酸	5	5
		無水フタル酸	5	5
		ネオペンチルグリコール	60	60
		エチレングリコール	60	60
	評価	ガラス転移温度(°C)	61	61
		重量平均分子量	14000	14000
トナー用 樹脂組成物	配合 (重量部)	結晶性ポリエステル	10	10
		非結晶性ポリエステル	90	90
		カルナバワックス(重量部)	1	1
	配合方法		L/D=37押出機 ハレル温度240°C	L/D=20押出機 ハレル温度230°C
トナー評価		再結晶開始温度(Tic) (°C)	103	91
		再結晶ピーク温度(Tpc) (°C)	120	141
		Tpc-Tic (°C)	17	50
		樹脂の色調	無色透明	無色半透明
		樹脂の吸熱量(mJ/mg)	5.2	5.2
		ブロッキング(重量%)	0.5	0.5
		フィルミング評価	なし	小
		グロス評価	38	38
		高温オフセット温度(°C)	230	160
		低温オフセット温度(°C)	115	115
		最低定着温度(°C)	120	120

【0080】

【発明の効果】

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾式現像方式により静電荷像を現像する方式を用いる電子写真装置等におけるトナーに好適に用いることができ、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、しかも、良好な発色を行うことができるトナーが得られるトナー用樹脂組成物及びそれを用いてなるトナーを提供する。

【解決手段】 融点が $180\sim 280^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が $25\sim 150\text{ mJ/mg}$ である結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ である非結晶性ポリエステルとを含有するトナー用樹脂組成物であって、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30°C 以下であるトナー用樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-164153

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏名

積水化学工業株式会社